

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 84112283.1

22 Anmeldetag: 12.10.84

61 Int. Cl.⁴: **C 07 D 487/04**
A 01 N 43/90
 //(C07D487/04, 249:00, 239:00),
 (C07D487/04, 239:00, 231:00)

30 Priorität: 21.10.83 DE 3338292

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.05.85 Patentblatt 85/20

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Elcken, Karl, Dr.
Am Huetttenwingert 12
D-6706 Wachenheim(DE)

72 Erfinder: Graf, Hermann, Dr.
Ginsterstrasse 15
D-6704 Mutterstadt(DE)

72 Erfinder: Gramlich, Walter, Dr.
Auf der Höhe 11
D-6803 Edingen-Neckarhausen(DE)

72 Erfinder: Sauter, Hubert, Dr.
Neckarpromenade
D-6800 Mannheim 1(DE)

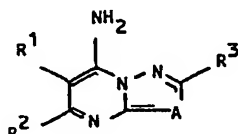
72 Erfinder: Rentzea, Costin, Dr.
Richard-Kuhn-Strasse 1-3
D-6900 Heidelberg(DE)

72 Erfinder: Pommer, Ernst-Heinrich, Dr.
Berliner Platz 7
D-6703 Limburgerhof(DE)

72 Erfinder: Ammermann, Eberhard, Dr.
Sachsenstrasse 3
D-6700 Ludwigshafen(DE)

64 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine und diese enthaltende Fungizide.

67 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine der Formel



I,

worin

R¹ Alkyl oder Arylalkyl,

R² und R³ Wasserstoff oder Alkyl,

A ein Stickstoffatom oder eine CR⁴-Gruppe bedeutet,

wobei

R⁴ die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat

und diese enthaltende Fungizide.

7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine und diese enthaltende Fungizide

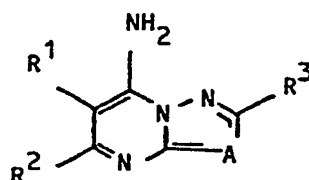
Die vorliegende Erfindung betrifft neue 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine,
05 Verfahren zu ihrer Herstellung und diese enthaltende Fungizide.

Es ist bekannt, daß 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine pharmakologische Eigenschaften besitzen (FR-PS 2 448 542; DD-PS 99 794; DD-PS 55 956; J. pharm. Soc. Japan 84 (1964), S. 1113 bis 1118).

10

Es wurde nun gefunden, daß neue 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine der Formel

15



20

worin

R¹ gegebenenfalls durch Alkoxy oder Halogen substituiertes Alkyl oder im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiertes Arylalkyl
25 Arylalkyl

R² und R³ Wasserstoff oder Alkyl

A ein Stickstoffatom oder eine CR⁴-Gruppe bedeutet, wobei

R⁴ die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat,

30 eine gute fungizide Wirkung, insbesondere gegen Phycomyceten, haben.

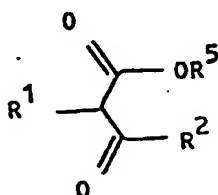
Unter den Resten R¹ sind beispielsweise gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁- bis C₁₈-Alkoxy substituiertes C₄- bis C₁₈-Alkyl, z.B. C₄-Alkyl, C₅-Alkyl, C₆-Alkyl, C₈-Alkyl, Arylalkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen in den Alkylteilen, z.B. Benzyl, p-Butylbenzyl, 3-Phenylpropyl, welche im Arylteil durch C₁- bis C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können, zu verstehen.
35

Unter den Resten R², R³ und R⁴ ist beispielsweise Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl (z.B. Methyl) zu verstehen. Darüber hinaus kann R⁴ beispielsweise Chlor oder Brom bedeuten.
40

Unter Alkyl oder Alkyl einer Alkoxygruppe ist je nach Zahl der angegebenen Kohlenstoffatomen Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl oder Octadecyl und ihre Isomeren zu verstehen.

Es wurde ferner gefunden, daß man 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine der Formel I erhält, indem man einen substituierten β -Ketoester der Formel II

10

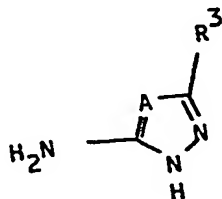


II,

15

in der R^1 und R^2 die oben genannten Bedeutungen haben und R^5 für einen niederen Alkylrest steht, mit einem Aminoazol der Formel III

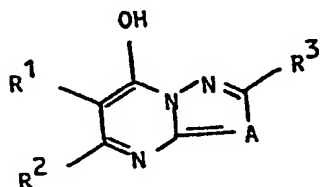
20



III,

25 in welcher A, R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben, zu Kondensationsprodukten der Formel V

30



V,

35 in welcher R^1 , R^2 , R^3 und A die oben angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt und diese Kondensationsprodukte der Formel V nach Halogenierung der Hydroxigruppe mit Ammoniak umgesetzt.

Die β -Ketoester können hergestellt werden wie in Organic Synthesis Coll. Vol. 1, S. 248 beschrieben.

40

Die Umsetzung der substituierten β -Ketoester der Formel II mit den Aminoazolen der Formel III kann in Gegenwart oder Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Vorteilhaft ist es, solche Lösungsmittel zu

- verwenden, gegenüber denen die Einsatzstoffe weitgehend inert sind und in denen sie ganz oder teilweise löslich sind. Als Lösungsmittel kommen insbesondere Alkohole wie Ethanol, Propanole, Butanole, Glykole oder Glykolmonoether, Diethylenglykole oder deren Monoether, Amide wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dibutylformamid, N,N-Dimethylacetamid, niedere Alkansäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser in Frage. Die Umsetzungstemperaturen liegen zwischen 50 und 300°C, vorzugsweise bei 50 bis 150°C, wenn in Lösung gearbeitet wird.
- 10 Die so erhaltenen Kondensationsprodukte der Formel V fallen aus den Reaktionslösungen meist in reiner Form aus und werden nach dem Waschen mit dem gleichen Lösungsmittel oder mit Wasser und anschließendem Trocknen mit Halogenierungsmitteln, insbesondere Chlorierungsmitteln, wie Phosphor-
- 15 chloriden, vorzugsweise Phosphoroxitrichlorid, bei 50°C bis 150°C vorzugsweise in überschüssigem Phosphoroxitrichlorid bei Rückflußtemperatur chloriert. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Phosphoroxitrichlorids wird der Rückstand mit Eiswasser gegebenenfalls unter Zusatz eines mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels behandelt. Das aus der getrockne-
- 20 ten organischen Phase gegebenenfalls nach Verdampfung des inerten Lösungsmittels isolierte Chlorierungsprodukt ist meist sehr rein und wird anschließend mit Ammoniak in inerten Lösungsmitteln bei 100°C bis 200°C zu den neuen 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidinen umgesetzt. Die Reaktion wird vorzugsweise mit 1- bis 10-molarem Überschuß an Ammoniak unter Druck von
- 25 1 bis 100 bar durchgeführt.

Die neuen 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine werden gegebenenfalls nach Verdampfen des Lösungsmittels durch Anteigen mit Wasser als kristalline, meist sehr reine Verbindungen isoliert.

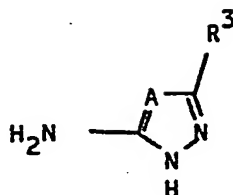
30

Es wurde ferner gefunden, daß man 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine der Formel I erhält, indem man substituierte Benzylcyanide der Formel



- 40 in welcher R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Amino-azolen der Formel III,

05



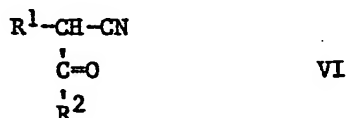
III,

10

- in welcher A, R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt.
- Die Umsetzung kann in Gegenwart oder Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Vorteilhaft ist es, solche Lösungsmittel zu verwenden, gegenüber denen die Einsatzstoffe weitgehend inert sind und in denen sie ganz oder teilweise löslich sind. Als Lösungsmittel kommen insbesondere
- 15 Alkohole wie Ethanol, Propanole, Butanole, Glykole oder Glykolmonoether, Diethylenglykole oder deren Monoether, Amide wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dibutylformamid, N,N-Dimethylacetamid, niedere Alkansäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser in Frage. Die Umsetzungstemperaturen liegen zwischen 50
- 20 und 300°C, vorzugsweise bei 50 bis 150°C, wenn in Lösung gearbeitet wird.

- Die neuen 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine werden gegebenenfalls nach Verdampfen des Lösungsmittels oder Verdünnen mit Wasser als kristalline, meist sehr reine Verbindungen isoliert. Bei Verwendung von niederen Alkan-
- 25 säuren als Lösungsmittel ist es zweckmäßig, gegebenenfalls nach teilweisem Verdampfen der Alkansäure, die Reste der Alkansäure durch Zugabe von wässrigem Alkali zu neutralisieren, wobei die neuen 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine meist in sehr reiner Form auskristallisieren.
- 30 Die für die Herstellung der 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine benötigten substituierten Alkylcyanide der Formel

35



- sind teilweise bekannt oder können nach bekannten Methoden aus Alkylcyaniden und Carbonsäureestern mit starken Basen, z.B. Alkalihydriden, Alkaliamiden oder Metallalkylen, hergestellt werden (J. Amer. Chem. Soc. 73, (1951), S. 3766).
- 40

Allgemeine Herstellungsvorschriften für die substituierten Alkylcyanide der Formel VI

- 1,5 Mol Natriumhydrid wird in 1 l Toluol eingetragen und anschließend
 05 1,0 Mol eines Alkylcyanids und dann 2,0 Mol eines Carbonsäureesters unter Rühren zugetropft, wobei die Temperatur auf 40 bis 50°C ansteigt. Nach 2stündigem Nachrühren bei 75 bis 80°C wird abgekühlt und mit 2 l Wasser versetzt. Aus der wäßrigen Phase isoliert man nach zweimaligem Waschen mit 0,2 l Toluol durch Ansäuern mit halbkonzentrierter (etwa
 10 50 Gew.%) Schwefelsäure auf pH 2 das substituierte Alkylcyanid der Formel VI.

Beispiele

- 15 1. Herstellung von 7-Amino-2,5-dimethyl-6-n-octyl-pyrazolo[1,5-a]-pyrimidin (Verbindung 2)
- a) 7-Hydroxi-2,5-dimethyl-6-n-octylpyrazolo[1,5-a]-pyrimidin
 200 g 2-n-Octylacetessigsäuremethylester und 94 g 3(5)-Amino-
 20 -5(3)-methylpyrazol werden in 400 ml n-Butanol 5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen, Absaugen, Waschen mit kaltem Methanol und Trocknen im Vakuum bei 60°C erhält man 191 g 7-Hydroxi-2,5-dimethyl-6-n-octylpyrazolo[1,5-a]-pyrimidin vom
 25 Fp. 199°C.
- b) 7-Chlor-2,5-dimethyl-6-n-octylpyrazolo[1,5-a]-pyrimidin
 190 g des Kondensationsproduktes aus a) werden in 550 ml Phosphoroxitrichlorid 1,5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Phosphoroxitrichlorids im Vakuum wird
 30 der Rückstand mit 500 ml CH₂Cl₂ und 500 ml Eiswasser verrührt. Die organische Phase wird abgetrennt und dreimal mit je 100 ml Eiswasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum isoliert man 179 g 7-Chlor-2,5-dimethyl-6-n-octyl-pyrazolo[1,5-a]-pyrimi-
 35 din als zähe Masse.
- c) 7-Amino-2,5-dimethyl-6-n-octylpyrazolo[1,5-a]-pyrimidin
 179 g des Chlorids aus b) werden mit 1300 ml Ethanol in einen
 2,5 l Autoklav gegeben, 85 g Ammoniak aufgepreßt und 8 Stunden
 40 bei 150°C bei 30 bar gerührt. Aus dem Reaktionsaustrag isoliert man nach Aufkonzentrieren im Vakuum, Anteigen mit 1000 ml Wasser Absaugen und Trocknen im Vakuum bei 70°C 133 g 7-Amino-2,5-di-

methyl-6-n-octyl-pyrazolo[1,5-a]-pyrimidin vom Fp. 169°C (Verbindung 2).

05 2. Herstellung von 7-Amino-6-n-butyl-5-methyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]-pyrimidin (Verbindung 34)

a) 2-Acetyl-n-capronsäure-nitril

10 In 500 ml flüssigen Ammoniak bei -60°C gibt man 11,7 g (300 mmol) gepulvertes Natriumamid und setzt danach langsam eine Mischung aus 29,1 g (300 mmol) n-Capronsäurenitril und 26,4 g (300 mmol) Ethylacetat zu. Man rührt 2 Stunden bei -60°C nach, fügt 200 ml Diethylether hinzu und läßt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen, wobei der Ammoniak gasförmig entweicht. Unter Eiskühlung setzt man zuerst Wasser, dann 50 proz. Schwefelsäure 15 zu, bis pH 5 erreicht ist. Die Etherphase trennt man ab, extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit Ether, trocknet die vereinigten organischen Phasen und dampft ein. Das zurückbleibende Öl (40 g; 96 % Rohausbeute) wird im Vakuum destilliert. Die bei 52°C/0,4 mbar übergehende Fraktion weist eine gaschromatographische Reinheit von über 98 % auf. 20

b) 9,0 g (65 mmol) Nitril aus Beispiel 2a und 5,5 g (65 mmol) 3-Amino-1,2,4-triazol werden in 200 ml Propionsäure 12 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Danach läßt man abkühlen und engt auf ein 25 Drittel des ursprünglichen Lösungsvolumens ein. Nach einiger Zeit bildet sich ein Niederschlag, der abfiltriert, mit wenig 2 N NaOH und Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert wird. Ausbeute 8,6 g (65 %), Schmp. 246°C (Verbindung Nr. 34).

30 3. Herstellung von 7-Amino-6-n-butyl-2-methyl-5-n-propyl-pyrazolo-[1,5-a]pyrimidin (Verbindung 24)

a) 2-n-Butyro-n-capronsäure-nitril

35 Wie in Beispiel 2a angegeben, werden 29,1 g (300 mmol) n-Capronsäure-nitril mit 34,8 g (300 mmol) Ethyl-n-butytrat zur Reaktion gebracht. Rohausbeute 98 %, Reinausbeute 50 %, Sdp. 94 bis 95°C/0,2 mbar.

b) 10,1 g (60,5 mmol) Nitril aus 3a und 5,80 g (300 mmol)

40 3(5)-Amino-5(3)-methyl-pyrazol werden wie in Beispiel 2b beschrieben umgesetzt. Ausbeute 5,0 g (34 %), Schmp. (aus Ethanol) 167°C (Verbindung Nr. 24).

4. Herstellung von 7-Amino-5-methyl-6-[3-(n-nonyl-oxy)-propyl]-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin (Verbindung 44)

- a) 2-Acetyl-5-(n-nonyl-oxy)-valeronitril
 05 35,0 g (156 mmol) 5-(n-Nonyl-oxy)-valeronitril werden unter Was-
 serausschluß und in Inertgasatmosphäre in 500 ml absolutem Tetra-
 hydrofuran vorgelegt, auf -60°C abgekühlt, langsam unter Rühren
 mit 162 mmol n-Butyllithium in n-Hexan versetzt und anschließend
 10 4 Stunden bei -60°C belassen. Danach tropft man 13,1 g
 (155 mmol) trockenes Ethylacetat, gelöst in Tetrahydrofuran, zu,
 rührt 3 Stunden bei -60°C nach und läßt langsam auf Raumtempera-
 tur erwärmen. Unter Eiskühlung wird zunächst Wasser, dann 2 N
 Salzsäure zugegeben, bis die Lösung pH 4 aufweist. Die sich ab-
 15 scheidende organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser ge-
 waschen, getrocknet und eingengt. Das zurückbleibende Öl (41 g;
 99 %) kann ohne weitere Reinigung umgesetzt werden (gaschromato-
 graphische Reinheit > 90%).
- b) 20,0 g (75 mmol) Nitril aus Beispiel 4a werden mit 6,30 g
 20 (75 mmol) 3-Amino-1,2,4-triazol in 300 ml siedender Propionsäure
 16 Stunden zur Reaktion gebracht. Man kühlt ab, trennt vom ausge-
 fallenen Niederschlag ab, engt das Filtrat ein, nimmt in Wasser
 auf, extrahiert mehrmals mit Dichlormethan, trocknet die verei-
 25 nigten organischen Phasen und dampft ein. Der ölige Rückstand
 ergibt nach Anreiben mit Diethylether 9,0 (36 %) kristalline
 Verbindung Nr. 44 vom Schmp. 167°C.

5. Herstellung von 7-Amino-5-methyl-6-[3-(neopentyl-oxy)-propyl]-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin (Verbindung 38):

- a) 7-Hydroxy-5-methyl-6-[3-(neopentyl-oxy)-propyl]-[1,2,4]-triazolo-
 [1,5-a]pyrimidin
 22,0 g (90 mmol) 2-[3-(Neopentyl-oxy)-propyl]-acetessigsäure-
 methylester und 7,14 g (84,9 mmol) 3-Amino-1,2,4-triazol läßt
 35 man 21 Stunden in 300 ml siedender Propionsäure reagieren. Nach
 Abkühlen wird eingengt, in Eiswasser eingerührt, mit 2 N NaOH
 neutralisiert und abgesaugt. Ausbeute 13,5 g (57 %) farblose
 Kristalle mit Schmp. 155 bis 159°C, die ohne weitere Reinigung
 umgesetzt werden.

- b) 7-Chlor-5-methyl-6-[3-(neopentyl-oxy)-propyl]-[1,2,4]triazolo-
-[1,5-a]pyrimidin

05

11,5 g (41,4 mmol) Produkt aus 5a erhitzt man 8 Stunden in
330 ml Phosphoroxyltrichlorid zum Rückfluß. Nach Abdestillieren
flüchtiger Bestandteile bleibt ein öliger Rückstand, der in
Dichlormethan aufgenommen, mit gesättigter Natriumhydrogencarbo-
natlösung gewaschen, getrocknet und eingeengt wird. Es verblei-
ben 10 g (82 %) eines gelblichen Öls, das dünnschichtchromatogra-
phisch rein ist.

10

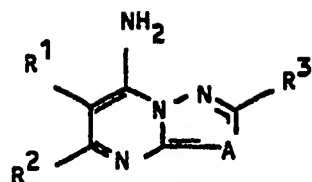
- c) 10,0 g (33,7 mmol) Produkt aus 5b werden in 100 ml Dioxan gelöst
und im Autoklaven mit 6,3 g (370 mmol) Ammoniak 60 Stunden bei
130°C zur Reaktion gebracht. Nach Abkühlen und Entspannen wird
der entstandene Niederschlag abgesaugt, in Dichlormethan aufge-
nommen, dreimal mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt.
Man erhält ein farbloses Pulver (Verbindung Nr. 38), Ausbeute
5,5 g (58 %), Schmp. 202°C. Durch Einengen des Dioxan-Filtrats
lassen sich weitere 2,5 g Produkt gewinnen.

15

20

Nach den oben beschriebenen Verfahren können z.B. folgende 7-Amino-
-azolo[1,5-a]-pyrimidine hergestellt werden:

05



I,

	Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	Fp (°C)
10							
	1	n-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	186
	2	n-C ₈ H ₁₇	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	169
	3	n-C ₄ H ₉ -CH(C ₂ H ₅)-CH ₂	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	159
15	4	n-C ₈ H ₁₇	CH ₃	H	-	N	217
	5	n-C ₄ H ₉ -CH(C ₂ H ₅)-CH ₂	CH ₃	H	-	N	228
	6	C ₆ H ₅ -CH ₂	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	235
	7	4-t.-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ -CH ₂	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	214
							mehr als
20	8	4-t.-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ -CH ₂	CH ₃	H	-	N	280
	9	C ₆ H ₅ -(CH ₂) ₃	CH ₃	H	-	N	244
	10	n-C ₅ H ₁₁	CH ₃	H	-	N	251
	11	n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	H	-	N	237
	12	n-C ₇ H ₁₅	CH ₃	H	-	N	209
25	13	n-C ₅ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	-	N	193
	14	n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	CH ₃	-	N	200
	15	n-C ₈ H ₁₇	CH ₃	CH ₃	-	N	198
	16	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H	-	N	187
	17	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	CH ₃	H	CR ⁴	145
30	18	N-C ₃ H ₇ -CH-CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	-	N	209
	19	N-C ₃ H ₇ -CH-CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	176
35	20	(H ₅ C ₂) ₂ -CH-CH ₂	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	178
	21	n-C ₁₀ H ₂₁	n-C ₃ H ₇	H	-	N	152
	22	n-C ₁₀ H ₂₁	n-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CR ⁴	114
	23	N-C ₁₀ H ₂₁	n-C ₄ H ₉	H	-	N	151
40	24	n-C ₅ H ₉	n-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CR ⁴	167
	25	n-C ₄ H ₉	n-C ₃ H ₇	H	-	N	186
	26	n-C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	CH ₃	-	CR ⁴	127
	27	n-C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	H	-	N	209
	28	n-C ₁₀ H ₂₁	CH ₃	H	-	N	207

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	Fp (°C)
05	29 n-C ₉ H ₁₉	CH ₃	H	-	N	215
	30 n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	177
	31 n-C ₉ H ₁₉	CH ₃	CH ₃	-	N	159
	32 n-C ₁₀ H ₂₁	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	146
	33 4-t-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ -CH ₂ -CH(CH ₃)	CH ₃	H	-	N	256
10	34 n-C ₄ H ₉	CH ₃	H	-	N	246
	35 (n-C ₃ H ₇)(C ₂ H ₅)CHCH ₂ -O-(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	108
	36 (n-C ₃ H ₇)(C ₂ H ₅)CHCH ₂ -O-(CH ₂) ₃	CH ₃	H	-	N	149
	37 t-C ₄ H ₉ CH ₂ -O-(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	134
	38 t-C ₄ H ₉ -CH ₂ -O-(CH ₂) ₃	CH ₃	H	-	N	202
15	39 t-C ₄ H ₉ -O-(CH ₂) ₄	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	61 (Zers.)
	40 (t-C ₄ H ₉ -CH ₂)(CH ₃)CH(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₅	CH ₃	H	-	N	161
	41 (i-C ₄ H ₉)(C ₂ H ₅)CH-O-(CH ₂) ₃	CH ₃	H	-	N	156
	42 n-C ₈ H ₁₇ -O-(CH ₂) ₃	n-C ₃ H ₇	H	-	N	97
	43 i-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₃ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₃	CH ₃	H	-	N	156
20	44 n-C ₉ H ₁₉ -O-(CH ₂) ₃	CH ₃	H	-	N	167
	45 n-C ₄ H ₉ -O-(CH ₂) ₃	CH ₃	H	-	N	180
	46 n-C ₆ H ₁₃ -O-(CH ₂) ₃	CH ₃	H	-	N	176
	47 n-C ₉ H ₁₉ -O-(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	94
	48 n-C ₆ H ₁₃ -O-(CH ₂) ₃	n-C ₃ H ₇	H	-	N	109
25	49 (n-C ₄ H ₉)(C ₂ H ₅)CH-CH ₂ -O-(CH ₂) ₅	CH ₃	H	-	N	Harz
	50 t-C ₄ H ₉ -CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₃	CH ₃	H	-	N	154
	51 n-C ₄ H ₉ -O-(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	145
30	52 t-C ₄ H ₉ -CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	122

- Die neuen Wirkstoffe zeigen eine starke fungitoxische Wirksamkeit gegen
- 35 phytopathogene Pilze, insbesondere aus der Klasse der Phycomyceten. Die neuen Verbindungen sind daher beispielsweise geeignet zur Bekämpfung von *Phytophthora infestans* an Tomaten und Kartoffeln, *Phytophthora parasitica* an Erdbeeren, *Phytophthora cactorum* an Äpfeln, *Pseudoperonospora cubensis* an Gurken, *Pseudoperonospora humuli* an Hopfen, *Peronospora destructor* an
- 40 Zwiebeln, *Peronospora sparsa* an Rosen, *Peronospora tabacina* an Tabak, *Plasmopara viticola* an Reben, *Plasmopara halstedii* an Sonnenblumen, *Sclerospora macrospora* an Mais, *Bremia lactucae* an Salat, *Mucor mucedo* an Früchten, *Rhizopus nigricans* an Rüben sowie von *Erysiphe graminis* an Ge-

treide, *Uncinula necator* an Reben, *Podophaera leucotricha* an Äpfeln, *Sphaerotheca fuliginea* an Rosen, *Erysiphe cichoriacearum* an Gurken.

- Die Wirkstoffe besitzen eine hohe Pflanzenverträglichkeit. Ein Teil der
- 05 Wirkstoffe zeigt kurative Eigenschaften, d.h. die Anwendung der Mittel kann noch nach erfolgter Infektion der Pflanzen durch die Krankheitserreger vorgenommen werden, um einen sicheren Bekämpfungserfolg zu erzielen.
- 10 Die fungiziden Mittel enthalten 0,1 bis 95 % (Gewichtsprozent) Wirkstoff, vorzugsweise 0,5 bis 90 %. Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,1 bis 5 kg Wirkstoff je ha.

- Die Wirkstoffe können auch zusammen mit anderen Wirkstoffen, z.B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und anderen Fungiziden, oder auch mit Düngemitteln vermischt ausgebracht werden. In vielen Fällen erhält man bei der Mischung mit Fungiziden auch eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums; bei einer Anzahl dieser Fungizidmischungen treten auch synergistische Effekte auf, d.h. die fungizide Wirksamkeit
- 20 des Kombinationsproduktes ist größer als die der addierten Wirksamkeiten der Einzelkomponenten.

Fungizide, die mit den neuen Verbindungen kombiniert werden können, sind beispielsweise:

25

- Schwefel,
Dithiocarbamate und deren Derivate, wie
Ferridimethyldithiocarbamat
Zinkdimethyldithiocarbamat
- 30 Zinkethylenbisdithiocarbamat
Manganethylenbisdithiocarbamat
Mangan-Zink-ethylendiamin-bis-dithiocarbamat
Tetramethylthiuramdisulfide
Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-ethylen-bis-dithiocarbamat)
- 35 Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat)
Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat)
N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid

Nitroderivate, wie

- 40 Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat
2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat
2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat
5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester,

- heterocyclische Strukturen, wie
 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat
 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin
 0,0-Diethyl-phthalimidophosphonothioat
- 05 5-Amino-1-(bis-(dimethylamino)-phosphinyl)-3-phenyl-1,2,4- triazol)
 2,3-Dicyano-1,4-dithiaanthrachinon
 2-Thio-1,3-dithio-(4,5,6)-chinoxalin
 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester
 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol
- 10 2-(Furyl-(2)-benzimidazol
 2-(Thiazolyl-(4)-benzimidazol
 N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid
 N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid
 N-Trichlormethyl-phthalimid
- 15 N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäurediamid
 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol
 2-Rhodanmethylthiobenzthiazol
 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol
 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazon
- 20 Pyridin-2-thio-1-oxid
 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz
 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin
 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid
 2-Methyl-5,6-dihydro-4-H-pyran-3-carbonsäure-anilid
- 25 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid
 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid
 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid
 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid
 N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid
- 30 2-Methyl-benzoesäure-anilid
 2-Jod-benzoesäure-anilid
 N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal
 Piperazin-1,4-diylbis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid
 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan
- 35 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze
 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze
 N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmorpholin
 N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin
 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-tri-
- 40 azol
 1[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1-H-1,2,4-tri-
 azol
 N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff

- 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon
1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol
alpha-(2-Chlorphenyl)-alpha-(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol
5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin
- 05 Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol
1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol
1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol
2-Cyano-N-(ethylaminocarbonyl)-2-(methoximino)-acetamid
- 10 sowie verschiedene Fungizide, wie
Dodecylguanidinacetat
3-(3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl)-glutaramid
Hexachlorbenzol
DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat,
- 15 DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alaninmethylester
N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton
DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester
5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin
3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion
- 20 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylhydantoin
N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonsäureimid.

Die neuen Wirkstoffe werden beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, auch in Form von hochprozentigen wässrigen, öligen oder sonstigen Dispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Verstäuben, Verstreuen, Verstreichen oder Gießen ausgebracht. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in der Regel möglichst eine feine Verteilung der neuen Wirkstoffe gewährleisten.

- 30 Zur Herstellung von direkt oder nach Emulgieren in Wasser verwendbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten und Öldispersionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle usw., sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, zum
- 35 Beispiel Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron usw., stark polare Lösungsmittel, wie
- 40 z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser usw. in Betracht.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulvern), Öldispersionen durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldis-

05 persionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

10

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erdalkalisalze der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Laurylethersulfat, Fettalkoholsulfate,

15 fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze, Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptadecanole, Octadecanole, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykol-ether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylen-octyl-

20 phenoether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyletheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Lignin, Sulfit-

25 ablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Pulver, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

30

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kreide,

35 Talkum, Bolus, Löss, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehle, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

40

Beispiele für solche Pflanzenschutzmittel-Zubereitungen sind:

- I. Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 1 mit 100 Gewichtsteilen N-Methylpyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.
- 05
- II. 20 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 2 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Xylol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Doedecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.
- 10
- III. 20 Gewichtsteile der nach Beispiel 1 erhältlichen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 30 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und Verrühren der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.
- 15
- 20
- IV. 20 Gewichtsteile der nach Beispiel 2 erhältlichen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanol, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und Verrühren der Lösung in Wasser, erhält man eine wäßrige Dispersion.
- 25
- V. 20 Gewichtsteile der nach Beispiel 1 erhältlichen Verbindung werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin-alpha-sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablaue und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe.
- 30
- 35
- VI. 5 Gewichtsteile der nach Beispiel 2 erhältlichen Verbindung werden mit 95 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 5 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 40

- VII. 30 Gewichtsteile der nach Beispiel 1 erhältlichen Verbindung werden mit einer Mischung aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gewichtsteilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.
- VIII. 40 Gewichtsteile der nach Beispiel 2 erhältlichen Verbindung werden mit 30 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Teilen Kieselgel und 48 Teilen Wasser innig vermischt. Man erhält eine stabile wäßrige Dispersion.
- IX. 20 Teile der nach Beispiel 1 erhältlichen Verbindung werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkoholpolyglykolether, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.
- Die folgenden Versuche belegen die biologische Wirkung der neuen Verbindungen.

Versuch 1

Wirksamkeit gegen *Plasmopara viticola*

- Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" werden mit wäßriger Spritzbrühe, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthält, besprüht. Um die Wirkungsdauer der Wirkstoffe beurteilen zu können, werden die Pflanzen nach dem Antrocknen des Spritzbelages 10 Tage im Gewächshaus aufgestellt. Erst dann werden die Blätter mit einer Zoosporenaufschwemmung von *Plasmopara viticola* (Rebenperonospora) infiziert. Danach werden die Reben zunächst für 16 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für 8 Tage in einem Gewächshaus mit Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit werden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruches abermals für 16 Stunden in der feuchten Kammer aufgestellt. Dann erfolgt die Beurteilung des Ausmaßes des Pilzausbruches auf den Blattunterseiten.
- Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß beispielsweise bei der Anwendung als 0,05 oder 0,025 %ige Wirkstoffbrühe die Wirkstoffe 1, 2, 3, 4, 5, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 25, 26, 28, 29, 30, 31 und 32 eine bessere fungizide Wirkung (beispielsweise 97 %) zeigen als

die bekannten Wirkstoffe 7-Amino-6-phenyl-(1,2,4-triazolo)-[1,5-a]-pyrimidin (A) und 7-Amino-2-methyl-6-phenyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin (B) (beispielsweise 30 %).

05 Versuch 2

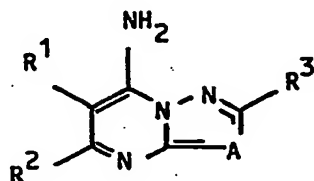
Wirksamkeit gegen *Phytophthora infestans* an Tomaten

- Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Große Fleischtomate" werden mit wäßriger Spritzbrühe, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der
- 10 Trockensubstanz enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Blätter mit einer Zoosporenaufschwemmung des Pilzes *Phytophthora infestans* infiziert. Die Pflanzen werden dann in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 16 und 18°C aufgestellt. Nach 5 Tagen hat sich die Krankheit auf den unbehandelten, je-
- 15 doch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, daß die fungizide Wirksamkeit der Substanzen beurteilt werden kann.

- Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß beispielsweise bei der Anwendung als 0,025 %ige Wirkstoffbrühe die Wirkstoffe 4, 5, 10, 11, 13, 14, 15,
- 20 16, 18, 19, 20, 21, 25, 29, 33, 36, 40, 41, 48 und 49 eine bessere fungizide Wirkung zeigten (beispielsweise 90 %) als die bekannten Wirkstoffe A und N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid (beispielsweise 60 %).

Patentansprüche

1. 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine der Formel



I,

worin

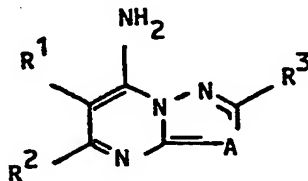
R¹ gegebenenfalls durch Alkoxy oder Halogen substituiertes Alkyl oder im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiertes Arylalkyl,

R² und R³ Wasserstoff oder Alkyl,

A ein Stickstoffatom oder eine CR⁴-Gruppe bedeutet, wobei

R⁴ die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat.

2. Fungizides Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidin der Formel



I,

worin

R¹ gegebenenfalls durch Alkoxy oder Halogen substituiertes Alkyl oder im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiertes Arylalkyl,

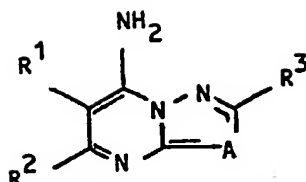
R² und R³ Wasserstoff oder Alkyl,

A ein Stickstoffatom oder eine CR⁴-Gruppe bedeutet, wobei

R⁴ die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat.

3. Fungizides Mittel enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und Aminoazolopyrimidin der Formel

05



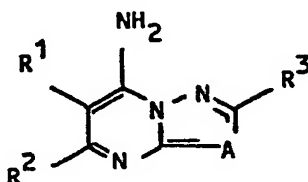
I,

worin

- 10 R^1 gegebenenfalls durch Alkoxy oder Halogen substituiertes Alkyl oder im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiertes Arylalkyl,
 R^2 und R^3 Wasserstoff oder Alkyl,
 A ein Stickstoffatom oder eine CR^4 -Gruppe bedeutet, wobei
 15 R^4 die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat.

4. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, Boden oder Saatgüter behandelt mit einer fungizid wirksamen
 20 Menge eines Aminoazolopyrimidins der Formel

25



I,

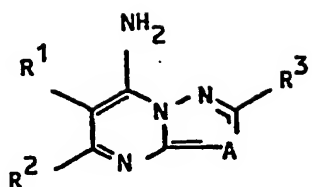
worin

- 30 R^1 gegebenenfalls durch Alkoxy oder Halogen substituiertes Alkyl oder im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiertes Arylalkyl,
 R^2 und R^3 Wasserstoff oder Alkyl,
 A ein Stickstoffatom oder eine CR^4 -Gruppe bedeutet, wobei
 35 R^4 die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat.

5. Verfahren zur Herstellung von 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidinen der Formel

40

05



I,

10

worin

R^1 gegebenenfalls durch Alkoxy oder Halogen substituiertes Alkyl oder im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiertes Arylalkyl,

R^2 und R^3 Wasserstoff oder Alkyl,

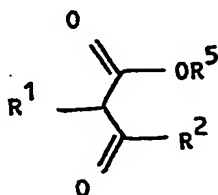
A ein Stickstoffatom oder eine CR^4 -Gruppe bedeutet, wobei

15

R^4 die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat,

dadurch gekennzeichnet, daß man einen substituierten β -Ketoester der Formel II

20



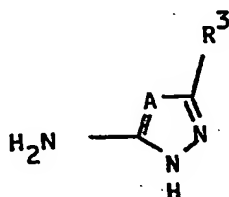
II,

25

in der

R^1 und R^2 die oben genannten Bedeutungen haben und R^5 für einen niederen Alkylrest steht, mit einem Aminoazol der Formel III

30



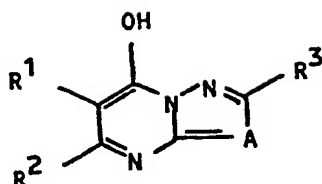
III,

35

in welcher A, R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben, zu Kondensationsprodukten der Formel V

40

05



V,

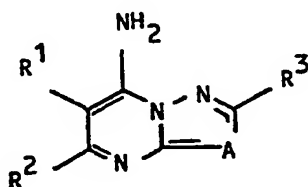
10

in welcher R^1 , R^2 , R^3 und A die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt und diese Kondensationsprodukte der Formel V nach Halogenierung der Hydroxigruppe mit Ammoniak umgesetzt.

15

6. Verfahren zur Herstellung von 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidinen der Formel

20



I,

worin

25

R^1 gegebenenfalls durch Alkoxy oder Halogen substituiertes Alkyl oder im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiertes Arylalkyl,

R^2 und R^3 Wasserstoff oder Alkyl,

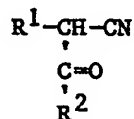
A ein Stickstoffatom oder eine CR^4 -Gruppe bedeutet, wobei

30

R^4 die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat,

dadurch gekennzeichnet, daß man ein substituiertes Alkylcyanid der Formel

35

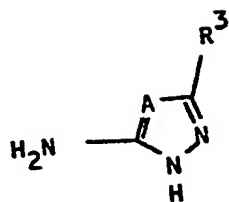


VI,

40

in der R^1 und R^2 die oben genannte Bedeutung haben, mit einem Amino-azol der Formel

05



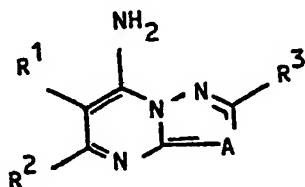
III,

in welcher A, R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt.

10

Patentansprüche

1. Fungizides Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem 7-Amino-
-azolo[1,5-a]-pyrimidin der Formel

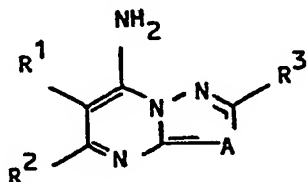


I,

worin

- R¹ gegebenenfalls durch Alkoxy oder Halogen substituiertes Alkyl oder
im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substitu-
iertes Arylalkyl,
R² und R³ Wasserstoff oder Alkyl,
A ein Stickstoffatom oder eine CR⁴-Gruppe bedeutet, wobei
R⁴ die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat.

2. Fungizides Mittel enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff
und Aminoazolopyrimidin der Formel



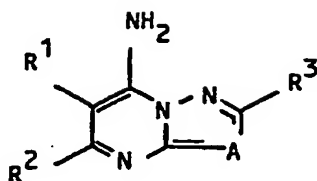
I,

worin

- R¹ gegebenenfalls durch Alkoxy oder Halogen substituiertes Alkyl oder
im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substitu-
iertes Arylalkyl,
R² und R³ Wasserstoff oder Alkyl,
A ein Stickstoffatom oder eine CR⁴-Gruppe bedeutet, wobei
R⁴ die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat.

3. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man
die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflan-
zen, Boden oder Saatgüter behandelt mit einer fungizid wirksamen
Menge eines Aminoazolopyrimidins der Formel

05



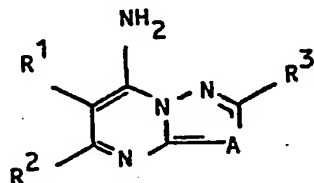
I,

worin

- 10 R^1 gegebenenfalls durch Alkoxi oder Halogen substituiertes Alkyl oder im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxi oder Halogen substituiertes Arylalkyl,
 R^2 und R^3 Wasserstoff oder Alkyl,
 A ein Stickstoffatom oder eine CR^4 -Gruppe bedeutet, wobei
 15 R^4 die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat.

4. Verfahren zur Herstellung von 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidinen der Formel

20



I,

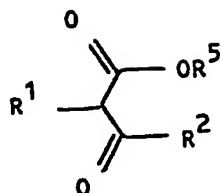
25

worin

- R^1 gegebenenfalls durch Alkoxi oder Halogen substituiertes Alkyl oder im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxi oder Halogen substituiertes Arylalkyl,
 30 R^2 und R^3 Wasserstoff oder Alkyl,
 A ein Stickstoffatom oder eine CR^4 -Gruppe bedeutet, wobei
 R^4 die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat,

- 35 dadurch gekennzeichnet, daß man einen substituierten β -Ketoester der Formel II

05

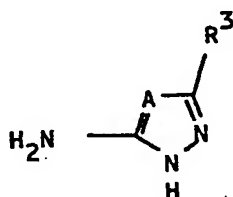


II,

10

in der
R¹ und R² die oben genannten Bedeutungen haben und R⁵ für
einen niederen Alkylrest steht, mit einem Aminoazol der Formel III

15

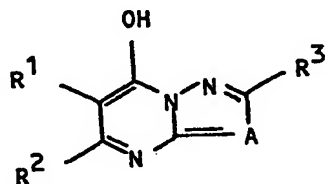


III,

20

in welcher A, R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen
haben, zu Kondensationsprodukten der Formel V

25



V,

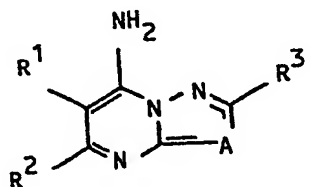
30

in welcher R¹, R², R³ und A die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen
haben, umgesetzt und diese Kondensationsprodukte der Formel V nach Halo-
genierung der Hydroxigruppe mit Ammoniak umgesetzt.

35

5. Verfahren zur Herstellung von 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidinen der
Formel

40



I,

worin

R^1 gegebenenfalls durch Alkoxy oder Halogen substituiertes Alkyl oder im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiertes Arylalkyl;

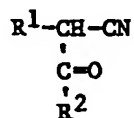
05 R^2 und R^3 Wasserstoff oder Alkyl,

A ein Stickstoffatom oder eine CR^4 -Gruppe bedeutet, wobei

R^4 die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat,

dadurch gekennzeichnet, daß man ein substituiertes Alkylcyanid der Formel

10



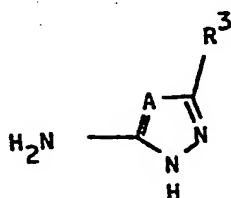
VI,

15

in der

R^1 und R^2 die oben genannte Bedeutung haben, mit einem Amino-azol der Formel

20



III,

25

in welcher A, R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt.

30

THIS PAGE BLANK (USPTO)